

論文

スピコータを用いた フィルム型ペロブスカイト太陽電池の効率的作製法の研究

Study on efficient fabrication of film type perovskite solar cells
using a spin coating method

成田 航¹・池上 和志*

桐蔭横浜大学 大学院工学研究科

(2020年7月11日 受理)

I. はじめに

近年、化石燃料の枯渇により深刻なエネルギー問題が起きうる可能性が、社会的な問題として挙げられている。この問題に対して各国では、再生可能エネルギーである自然エネルギーを積極的に活用する取り組みが加速している。再生可能エネルギー活用の有力候補に挙げられる発電方式が、太陽光発電である。太陽光発電は、水力発電のように水の恵まれた地域のみでなく世界中で利用できるという、大きな利点をもつ。現在最も普及している太陽電池は、シリコン系太陽電池であるが、太陽電池パネルをさらに効率的に設置するために、薄型、軽量、そして低コスト太陽電池の開発競争が進められている。なかでも、近年印刷方式で作製できる高効率太陽電池「ペロブスカイト太陽電池」が注目を集めている¹⁻³⁾。ペロブスカイト太陽電池は、本学が世界で初めて発表した新型太陽電池であり、変換効率を高める研究競争が熾烈である。ペロブスカイト太陽電池の注目点は、樹脂基板を

用いることができること、また、光透過型太陽電池を設計できること、などが挙げられる。

ペロブスカイト太陽電池は、樹脂基板にも製膜することができるため、従来のシリコン系太陽電池とは異なり、軽量で湾曲面にも設置できる、すなわち「曲がる太陽電池」とすることができる。この曲がる太陽電池という特徴は、太陽電池の用途を大きく広げる可能性を秘めている。例えば、農業用ビニールハウスにおけるソーラーマッチングといった活用法が提案されている⁴⁾。これは、ビニールハウスの屋根面に透過型の太陽電池を設置する手法であるが、ペロブスカイト太陽電池を用いると、太陽光の青付近から緑付近の波長はペロブスカイト太陽電池による発電に活用し、透過光である赤色光を植物の栽培に活用することが提案される。また、車のフレームやビルのガラスなどに設置する用途が提案されている。このように、ペロブスカイト太陽電池への期待は高く、実用化に向けた研究が活発に行われている。

本稿では、樹脂基板を用いるペロブスカイト太陽電池の作製を効率よく行う方法につい

* IKEGAMI Masashi: Professor, Graduate School of Engineering, Toin University of Yokohama. 1614 Kuroganecho, Aoba-ku, Yokohama 225-8503, Japan

¹ NARITA Wataru: Department of Medical Engineering, Graduate School of Engineering, Toin University of Yokohama.

て、研究室でも実施可能であるスピムコートを
を用いて検討した結果について報告する。

II. ペロブスカイト太陽電池の構造

太陽電池は、名称に「電池」が含まれるが、乾電池などと異なり蓄電能力はなく、その出力は入射する光強度に依存する。半導体などに光を照射することにより起電力が発生する現象を光起電力効果という。シリコン系太陽電池では、n 型と p 型のシリコンを接合することによって形成される価電子帯と導電帯のバンドギャップに対応する光エネルギーを電気エネルギーに変換することができる。

ペロブスカイト太陽電池では、シリコン系太陽電池とは少し異なる構成である。ヨウ化鉛メチルアンモニウム (MAPbI_3) に代表されるハロゲン化鉛系ペロブスカイト化合物は、可視光に対応するバンドギャップを持ち、かつ n 型 p 型の両極性を示すことが知られている。そのため、ペロブスカイト層を p 型半導体層と n 型半導体層に挟むことによって、電荷分離を効率的に行わせることができる。このようなサンドイッチ型の構造は、p-i-n 構造と呼ばれる。ペロブスカイト太陽電池のエネルギー変換効率は、厚みが $1\ \mu\text{m}$ 以下である光吸収層となるペロブスカイト層の品質に大きく依存することが知られている。そのため、効率的かつ均質なペロブスカイト層を成

膜する手法の確立が求められている。図 1 には、ペロブスカイト太陽電池の構造の模式図を示した。

III. ペロブスカイト層の効率的な成膜法

本稿のタイトルは、「効率的な作製法」としているが、その意味について説明をする。太陽電池の実用化は、目的に合わせて出力を最適化したモジュール作製を行い実現される。電力向けの用途においては、既存の屋根置きシリコン太陽電池モジュールのようなメートルサイズであり、ソーラ電卓に使うような用途であれば、 $1.5\ \text{cm} \times 2.5\ \text{cm}$ 程度のサイズである。つまり、太陽電池の使用目的によって作製すべきサイズが大きく異なる。一方で、研究開発目的に目をむけてみると、一つの基板に $3\ \text{mm}$ 角から $5\ \text{mm}$ 角のセルを複数箇所作製することが多い。本研究室では、ペロブスカイト太陽電池の新素材の検討などには、 $2.5\ \text{cm} \times 2.5\ \text{cm}$ の基板の上に $3\ \text{mm}$ 角のセルを 10 カ所作製するデザインを採用している。図 2 には、本研究室で採用している設計図を示した。

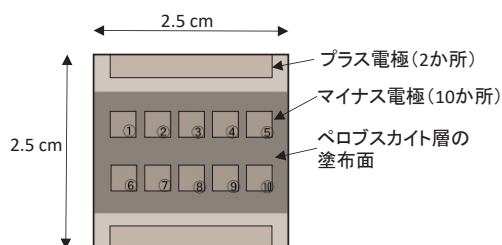


図 2 研究開発用（材料検討など）に用いるペロブスカイト太陽電池の模式図

太陽電池の光電変換特性は、抵抗成分に大きく依存する。抵抗成分は、電流値が大きくなるほど無視できない。研究用のセルの作製ではグリッド配線などを設置して抵抗低減を行うことは作業の上で効率的ではないため、出力の電流値を低くおさえる設計をする。その上で、素材の種類、各層の膜厚、表面処理

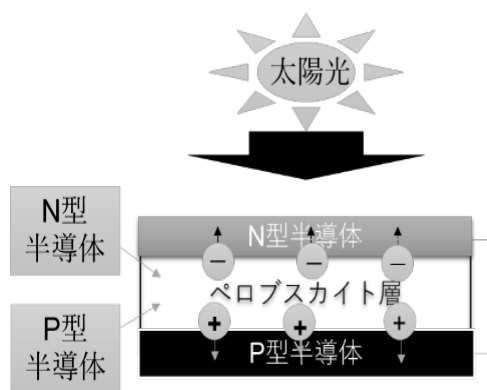


図 1 ペロブスカイト太陽電池の構造の模式図

等による光電変換特性への影響を評価している。一般的なペロブスカイト層であるヨウ化鉛メチルアンモニウム (MAPbI_3) を用いた $3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 角 (受光面積 0.09 cm^2) のセルの場合、基準太陽光強度である 1 sun (100 mW cm^{-2}) のもとで、短絡電流値は約 2 mA 、開放電圧値約 1 V となる。短絡電流値が 2 mA 程度であれば、 2.5 cm 角の透明導電性基板のシート抵抗 ($<10\text{ }\Omega/\text{sq}$) の影響を小さくできる。

また、 $2.5\text{ cm} \times 2.5\text{ cm}$ のサイズは、スピンコータを用いたペロブスカイト層の成膜においても作業性が高い。ペロブスカイト層の成膜は、バーコート法、インクジェット法などで行われるが、ペロブスカイト層が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の薄膜の形成であるため、研究室で行う場合はスピンコート法を導入しやすい。

スピンコート法によるペロブスカイト層の成膜法で、高効率太陽電池を実現するために行われている方法の一つがアンチソルベント法である。アンチソルベント法は、ペロブスカイト膜の前駆体溶液をスピンコート法で塗布する際に、ペロブスカイトに対する貧溶媒であるトルエンやクロロベンゼンを滴下することでペロブスカイトの結晶核を多数析出させて均一な膜を形成させる手法である⁵⁾。

将来的に、小型 IoT 機器を駆動できるようなペロブスカイト太陽電池を作製するためには、出力に応じたサイズを成膜する必要がある。そこで、従来研究において用いた 2.5 cm 角が複数枚入る基板サイズを考えて、 $12\text{ cm} \times 9\text{ cm}$ サイズまたは、 $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ サイズに塗布することを試みた。この長方形のサイズは、IoT 機器駆動を目指した有機系太陽電池モジュールの作製でスクリーン印刷による銀電極形成に用いているサイズである。そのため、このサイズで、スピンコートによるペロブスカイト層成膜が可能であった場合、モジュール作製まで展開できる可能性も見据えて実験を進めた。

IV. 実験

1. $12\text{ cm} \times 9\text{ cm}$ または、 $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ 基板へのスピンコートによる成膜法

前述したとおり、本研究の目的は、実用的な出力を得ることができるモジュールサイズの電極成膜を一度の塗布で実現することである。広い面積で塗布すると、塗膜の均一性が課題となる。本研究では、塗膜の均一性の確認は、確認用セルを作製し、変換効率を確認することで行った。全体を塗布したのちに、研究用セルの標準のサイズである 2.5 cm 角サイズにカットして、電極を金蒸着することで太陽電池を作製し、光照射下での変換効率を測定した。フィルムの各部位の $3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ のエリアの変換効率を比較し、塗膜の均一性を評価した。

フィルム型太陽電池の透明導電性基板には、インジウムドープ酸化スズ被覆ポリエチレンナフタレートフィルム (ITO-PEN、厚み $125\text{ }\mu\text{m}$ 、シート抵抗 $12\text{ }\Omega/\text{sq}$) を、 $12\text{ cm} \times 9\text{ cm}$ 、または、 $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ にカットして用いた。このフィルムの ITO 層の上には、短絡防止のために 7 nm のアモルファス酸化チタン層が成膜されている⁶⁾。本検討では、ペロブスカイト層にはもっとも一般的なヨウ化鉛メチルアンモニウム (MAPbI_3)、電子輸送層として SnO_2 、ホール輸送層には、Spiro-OMeTAD を使用した。比較として 2.5

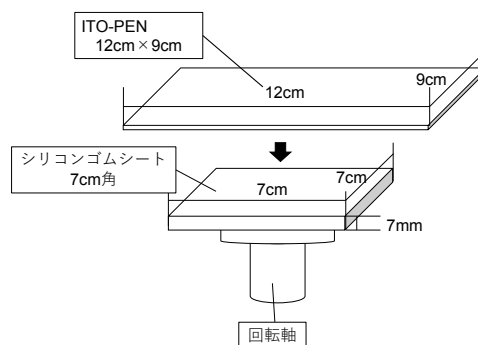


図3 $12\text{ cm} \times 9\text{ cm}$ 基板塗布用の固定治具の模式図

cm 角の ITO ガラス基板 (厚み 0.7 mm、シート抵抗 $<10 \Omega/\text{sq}$) を用いて、定法により太陽電池を作製した。

本検討では、通常とは違い、大面積を一度で塗るため、基板の固定法が課題となった。12 cm \times 9 cm 基板のスピンコートでは、基板の回転によって水平からのずれが生じると、大きな浮力が発生するためその浮力に耐えながら高速回転可能な基板固定治具の作製が不可欠であった。そこで、スピンコータ (MIKASA, MA-A-100) の基板固定部分を改良した。回転軸部分にシリコンゴムシート (厚み 7 mm) を 7 cm 角にカットし設置した。シリコンシートの自己粘着力により、ITO-PEN フィルムを固定する方法を考えた。このシートにより、12 cm \times 9 cm の基板を 2000 rpm まで回転させることが可能となった。今回用いた固定治具の模式図を、**図 3** に示した。

本検討では、高効率ペロブスカイト太陽電池の作製法では一般的なアンチソルベント法によりペロブスカイト膜を成膜した。基板サイズが 2.5 cm \times 2.5 cm (\square 25 mm) の場合、前駆体溶液の塗布量や乾燥層条件の最適化は、比較的取り組みやすい。モジュールサイズ (\square 100 mm) を塗布する場合、バーコート法などが考えられるが、当研究室の検討結果では、乾燥条件の制約から変換効率を向上させることが難しかった。そこで、当研究室で保有するスピンコータ (MIKASA, MS-A-100) の大きさで、基板サイズ限界に近い \square 100 mm の塗布を目指して、塗布条件を検討した。なお、12 cm \times 9 cm では、基板の対角線の長さは 15 cm、10 cm \times 10 cm では、14 cm である。ペロブスカイト成膜の均一性の確認は、次のように行った。12 cm \times 9 cm、または 10 cm \times 10 cm の基板に成膜したのち、2.5 cm 角にカットして測定用セルとした。測定用セルの模式図は、**図 2** に示したとおりである。

1 基板につき 3 mm \times 3 mm の金電極を 10 箇所蒸着し、各箇所 1 回ずつ電流電圧特

製の測定を行った。10 cm \times 10 cm の塗布基板の場合、1 枚当たり 2.5 cm 角セルを 15 枚カットし、セル 1 枚 10 箇所つまり計 150 箇所の測定を行うことで、ペロブスカイト層の成膜の均一性を評価した。基板の切断方法、測定部位は、**図 4** に示した。

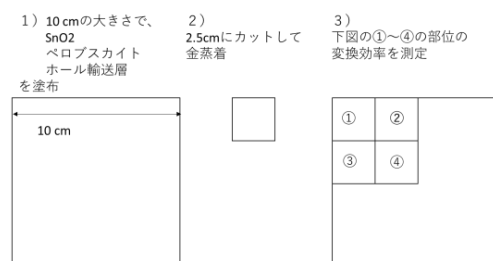


図 4 ペロブスカイト膜の塗布とエネルギー変換効率の測定部位の説明 (10 cm \times 10 cm サイズの基板の場合)

電流電圧特性は、次のように測定した。太陽光スペクトルを近似したソーラーシミュレータの光 (100 mW cm^{-2} , 1 sun) を基板に照射し、Keithley 2400 型ソースメータにより印加電圧を走査しながら、光電流密度の印加電圧による変化を測定した。その曲線から求められる短絡電流密度、開放電圧、曲線因子、エネルギー変換効率を比較して、成膜状態を評価した。

2. 結果

2.5 cm 角の基板にペロブスカイト層を塗布する場合、ペロブスカイト層の前駆体溶液には、*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) とジメチルスルホキシド (DMSO) の混合溶媒が用いられる。そこで、10 cm 角以上のサイズに塗布する場合においても、同様の組成での塗布から検討をはじめた。ところが、基板サイズが大きくなると、スピンコータによる回転で、中心部と周囲の速度が大きく異なるため、乾燥によるムラが大きくなった。そのため、大面積の塗布でアンチソルベント法による成膜を試みると、ペロブスカイト層の表面粗さが大きく、均一な塗布が難しかった。

乾燥速度の制御が問題の一つと考え、沸点

が 158 °C である DMF から、沸点が 189 °C である DMSO に主要媒を変更した。その結果、ペロブスカイト層の均一な塗布条件の検討が容易となった⁷⁾。

結論として、溶媒を DMSO のみにすると、乾燥時間を長くとることができるため、基板面積を拡大したときの乾燥と、貧溶媒滴下のパラメータを広くふることが可能となった。そのため、バーコート法の際にも、溶媒は DMSO のみ、常温での乾燥時間を長くとることで、均一な塗布を実現できる可能性がある。図 5 には、DMSO を主溶媒にして塗布した、ペロブスカイト膜を示した。写真の通り、光沢があるペロブスカイト膜を成膜することができた。

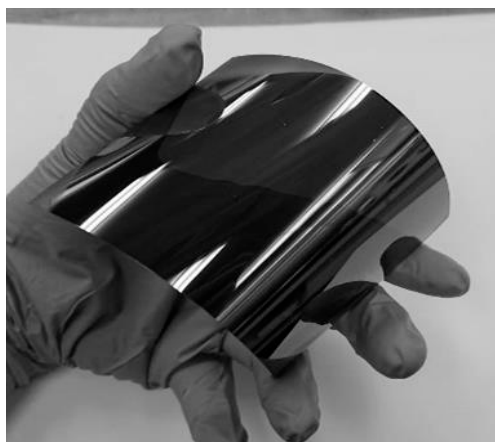


図 5 12 cm × 9 cm のフィルム上に塗布したペロブスカイト膜

10 cm × 10 cm の基板の端部分はアンチソルベント法の際に使用したクロロベンゼンが十分に行き渡らない可能性があったが、成膜条件を検討することで、基板の端部分にも貧溶媒が行き渡り、均一なペロブスカイト膜を成膜することができた。

電流電圧特性を、2.5 cm 角のガラスセルに定法に従って作製したセルの光電変換特性と、10 cm 角のフィルム基板に塗布して作製したセルの光電変換特性を比較した結果を、図 6 に示した。短絡電流値、解放電圧値、Fill Factor (曲線因子)、エネルギー変換効率の平均値は、比較のために作製した 2.5

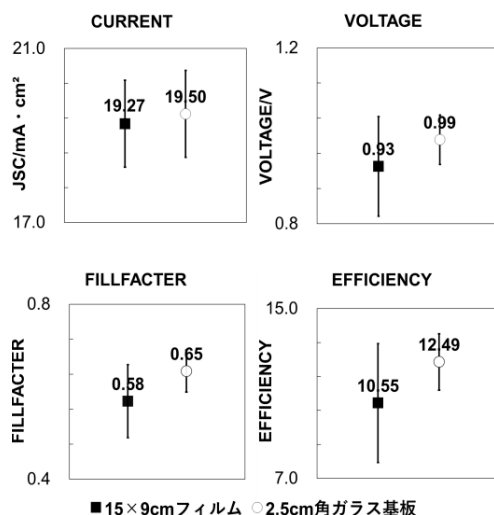


図 6 15 cm × 9 cm フィルム基板で作製した太陽電池と 2.5 cm 角ガラス基板で作製した太陽電池の光電変換特性の比較

cm 角のガラス基板を用いた場合と比較すると、フィルム基板では低かった。これは、大面積のフィルム基板で作製した場合に、基板の場所による変換効率のばらつきが大きいためである。

一方、本研究における最高のエネルギー変換効率を比較すると、2.5 cm 角のガラス基板で作製したときよりも、10 cm 角の基板で作製した場合のほうが、高い値を得ることができた。図 7 及び図 8 に示したとおり、ガラス基板 (2.5 cm 角) とフィルム基板 (10 cm 角) で、ほぼ同等の電流電圧特性が得られていることがわかる。図の FORWARD (順方向) は、印加電圧を 0 V から 1.2 V に変化させて測定した曲線、REVERSE (逆方向) は、1.2 V から 0 V に変化させて測定した曲線である。また、AVERAGE は、両方向の平均の曲線である。順方向と逆方向の測定方向による曲線の差であるヒステリシスの大きさは、太陽電池の各層の接合度合いに関係すると考えられる。フィルム型の場合、フィルムのたわみ等のために、ヒステリシスが大きくなることがある⁸⁾。しかし、本研究で行った大面積塗布の検討では、ヒステリシスもガラスセルと同等の大きさまで低減するこ

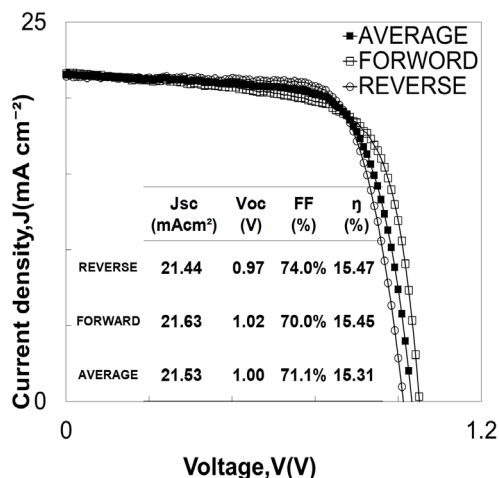


図7 10 cm 角フィルム基板を用いて成膜をした、ペロブスカイト太陽電池の電流電圧特性

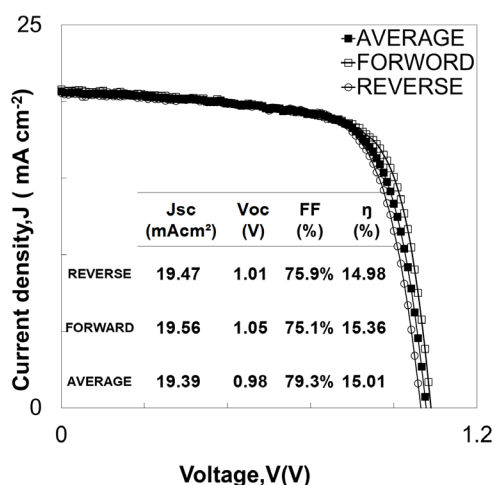


図8 2.5 cm 角ガラス基板ペロブスカイト太陽電池最高電力変換効率

とができた。

その一方で、図6に示すとおり、光電変換特性の平均値とばらつきは、フィルムを成膜した場合に低い結果となった。これは、フィルム状に成膜したペロブスカイト膜の不均一性のためである。実際、本検討では、例えば測定箇所150箇所に対して61箇所の短絡が確認された。

この結果より、大面積の塗布で、最高効率が得られる可能性を示すことができた一方で、

表1 □25 mm 角と □100 mm 角を塗布する場合のスピンコート条件の比較

	□ 25 mm	□ 100 mm
ペロブスカイト溶媒	DMF: DMSO = 4 : 1	DMSO のみ
合計スピンコート時間	40 秒	200 秒
回転数	5000 rpm	2000 rpm
貧溶媒滴下タイミング	19 秒後	100 秒後
貧溶媒滴下量	1000 μ L	2000 μ L
変換効率	～ 16 %	～ 16 % (成膜不良部分もあり)

広い面積の中での塗布の均一性に課題が浮き彫りとなった。表1に、本研究で最も高い変換効率が得られたスピンコート条件をまとめた。

V. おわりに

ペロブスカイト太陽電池の研究をさらに発展的に進めていくためには、実用的にも対応可能な太陽電池のサイズを効率的に作製することが求められる。特に、ペロブスカイト太陽電池の特徴を活かすことができるフィルム型太陽電池を、塗布面積を自在に変えて作製することが求められる。用途に合わせて必要な発電性能は異なるが、研究室で作製されるガラス基板を用いた高い変換効率に匹敵する性能のセルを安定的に作製し、さらに、製造を見据えた塗布の安定性も求められる。

今回、ガラス基板の小型セルで、変換効率が15%のセルを作製する条件を基本として作業を進めることで、10 cm 角をスピンコートで塗布する条件においても、一部を切り出すことで変換効率15%を達成した。このサイズは、小型電子機器の充電や駆動にも適用できるものであり、フィルム基板型太陽電池

を、十分に実用的な製品に応用できる可能性を示すことができた。

今後は、成膜の均一性を高める検討を進めると同時に、フィルム型のペロブスカイト太陽電池モジュールの製造プロセスの構築も見据えた研究開発を進める計画である。

【参考文献】

- 1) A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 6050–6051.
- 2) T. Miyasaka, A. Kulkarni, G. M. Kim, S. Oez, and A. K. Jena, *Adv. Energy Mater.*, 2019, 10, 1902500.
- 3) A. K. Jena, A. Kulkarni, T. Miyasaka, *Chem. Rev.*, 2019, 119, 5, 3036–3103.
- 4) E. P. Thompson, *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, DOI: 10.1002/aenm.202001189.
- 5) P. Zhao, *et al.*, *Adv. Mater.*, 2018, DOI: 10.1002/adma.201802763.
- 6) A. Kogo, S. Iwasaki, M. Ikegami, T. Miyasaka, *Chem. Lett.*, 2017, 46, 530–532.
- 7) J. Liu, *et al.*, *Angew. Chem.*, 2018, 130, DOI: 10.1002/ange.201808385.
- 8) A. Kogo, M. Ikegami, T. Miyasaka, *Chem. Commun.*, 2016, 52, 8119–8122.